

次世代半導体リソグラフィ用大型CaF₂単結晶

Large - Size CaF₂ Single Crystal for Next - Generation Lithography Lens

住谷圭二* Keiji Sumiya ナチムス セングットバン** Nachimuthu Senguttuvan
青嵩真裕* Masahiro Aoshima 軍司章弘*** Akihiro Gunji 石橋浩之**** Hiroyuki Ishibashi

半導体のデザインルールは90 nmノードに入り、65 nm、45 nmに順次微細化される計画である。これに連動する半導体リソグラフィ分野では、高解像度達成のために、合成石英 (SiO₂) より真空紫外領域で透過性に優れる〈111〉〈100〉方位のフッ化カルシウム (CaF₂) 単結晶がレンズ材料として注目されているが、大型単結晶の量産化が難しく、課題となっていた。当社では、ろつば構造の検討、炉内温度分布シミュレーション支援による育成・アニール条件の最適化、原料・スカベンジャーの適正化等を図った。その結果、〈111〉〈100〉いずれの方位においても直径240mm以上の大型単結晶を高効率で作製する技術を確認した。今後、本技術を適用した良質のCaF₂単結晶が半導体リソグラフィ分野の発展に寄与するものと期待する。

The design rule of semiconductors has come down to 90 nm node and will further turn into 65 nm and 45 nm nodes, for which <111> and <100> oriented calcium fluoride (CaF₂) single crystals are crucial. CaF₂ which excels synthetic quartz (SiO₂) in transmittance in the vacuum ultraviolet region has been attracting attention in the semiconductor lithography field as a lens material to achieve high resolution. In order to meet the demand for this application, mass production of large-size single crystals has become a problem. We have developed a new efficient production technology by examining the crucible structure, optimizing the growth and annealing condition with the support of simulation analysis, and also optimizing the raw materials and proper scavenger. This technology can afford <111> or <100> oriented CaF₂ single crystals of more than 240 mm diameter with a yield of 95% or more.

[1] 緒 言

半導体のデザインルールは2004年には100 nmを切り、90 nmノードの量産が開始された。このような高解像度を実現する技術として、これまでの実績と高スループットの観点から、光リソグラフィへの期待が大きい。レーザー光源としては、従来のKrF (248 nm) から、ArF (193 nm)、F₂ (157 nm)、EUV (13.5 nm) と短波長化する計画であり、65 nm、45 nmに順次微細化されるリソグラフィ技術が提唱されている¹⁾。光リソグラフィに必須のレンズ材料としては、高解像度、低フレア、低収差を実現するため、真空紫外領域での透過率が従来の合成石英 (SiO₂) より優れるフッ化カルシウム (CaF₂) 単結晶が早い段階から注目されている。しかし、65 nmノード以下で本命視されていたF₂リソグラフィについては、大量に必要とするCaF₂単結晶の量産化、ソフトベリクル開発などで技術やコストの課題が未解決である。その結果、代替技術としてCaF₂単結晶の使用量が少ないArF液浸リソグラフィが急浮上し、45 nmノードまでの本命になりつつある²⁾。ArF法、ArF液浸法いずれにおいても、石英とともに良質で大型のCaF₂単結晶が必須の材料だが、現時点での各メーカーの育成効率は10~30%、高いところでも50%以下といわれており、育成効率の高い量産化技術確立が求められている³⁾。

当社では、1979年のPET用シンチレータ材料のBi₄Ge₃O₁₂ (BGO) 単結晶から最近の大型Ce添加Gd₂SiO₆ (GSO) 単結晶⁴⁾の開発に至るまで、チョクラスキー法を中心とした高融点単結晶育成技術、大型単結晶育成技術、量産技術、シミュレーションによる炉内温度分布解析技術などの単結晶育成のコア技術を構築してきた。これらのコア技術をベースに、課題の多い大型CaF₂単結晶について、育成効率が高く成長方位制御が可能な技術開発を行った。以下、これらの開発内容について述べる。

[2] 大型CaF₂単結晶の技術課題

CaF₂単結晶は等軸晶系に属する結晶であり、従来、結晶軸に依存しない等方的な屈折率を示すと考えられていた。このことから、他の方位に比べて育成しやすいと考えられる〈111〉方位の単結晶が作られ、〈111〉方位のレンズが使われていた。しかし2001年Burnettらによって、真空紫外波長領域で真性複屈折の存在が示され⁵⁾、これを補償する方法として、〈111〉方位と〈100〉方位のレンズを組み合わせる方法が提案された⁶⁾。しかし従来の〈111〉方位の育成以上に、〈100〉方位で直径200 mm級の大型単結晶を安定的に効率よく量産するのは難しいとされてきた⁷⁾。この要因として以下の2点が考えられる。

*当社 総合研究所 **当社 総合研究所 Ph.D ***当社 生産技術本部 ****当社 総合研究所 理学博士

2.1 多結晶化の発生

大型 CaF_2 単結晶は一般に真空ブリッジマン法で育成される。ブリッジマン法は炉内に上部が高温で下部が低温となるような温度分布をつくり、原料を入れたるつばを上昇させて原料を溶かし、ゆっくり下降することでるつば内の融液を下部から上部方向に固化させることで単結晶育成を行う方法である。このブリッジマン法は同じ単結晶育成方法であるチョクラスキー法と比較して、大型で歪みの少ない単結晶が安価で作製できる利点がある³⁾。反面、ブリッジマン法は直接、るつばに接した状態で単結晶が成長するため、るつばから不純物が混入する可能性が高く、これが核となって異なった方位の結晶が発生しやすい、すなわち多結晶化しやすい問題を抱えている³⁾。図1に多結晶発生の様式図を示すが、一般に CaF_2 単結晶の多結晶はるつばに接した部分すなわち単結晶の外周部から発生する場合が多い。このことから、多結晶核の発生はるつばの表面状態に影響を受けているものと考えられる。

2.2 優先成長方位の存在

CaF_2 単結晶の育成方位制御が困難なことから、優先成長方位の存在が予想される。そこで筆者らは、自然核発生によって CaF_2 単結晶を育成し、その優先成長方位の調べた。図2は、種結晶を使用せずに CaF_2 単結晶を12本育成し、X線ラウエ法によって求めた結晶方位の分布を示したものである。この結

果は、 CaF_2 単結晶に優先成長方位が存在し、この $\langle 110 \rangle$ 方向に成長しやすいことを意味している。従って目的の $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 100 \rangle$ 方位の育成効率が低い要因として、この優先成長方位の存在があげられる。

〔3〕高効率育成技術の開発

以上から、目的方位の大型 CaF_2 単結晶を高効率に育成することは容易でないと言える。この課題に対し、筆者らは種結晶を使った結晶成長方位の完全な制御、すなわち種結晶育成技術の確立を目標とし、主に多結晶化の阻止につながる各要素技術に焦点を当てて育成条件の最適化を進めた。

3.1 コーンアングルの最適化

種結晶育成の重要な技術として育成時の固液界面（結晶と融液の境界領域）の形状制御があげられる。これは結晶成長方向に固液界面の形状が適度な凸状に保つことで種結晶からコーン部、直胴部へと結晶成長が進行する際、多結晶の発生を防止して種結晶の方位を結晶全体に引き継ぐためである。この固液界面形状はるつばのコーンアングルが強く影響することから、その最適化を図った。実験は内径50mmのるつばを用い、コーンアングルを 90° から 180° の範囲で変えて育成を行った。図3にその検討結果の一例を示す。コーンアングルを除いて他は同じ条件で結晶育成を行った。図3から分かる

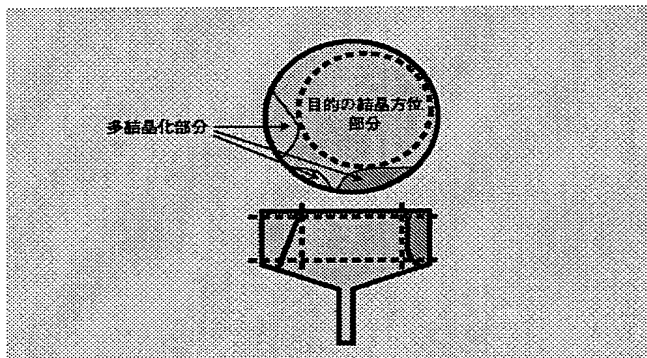


図1 CaF_2 単結晶の多結晶発生例 CaF_2 単結晶は容易に多結晶化し、その発生箇所は単結晶の内部よりも外周部に多い。

Fig. 1 Illustration of polycrystal generation during CaF_2 growth

CaF_2 becomes polycrystalline easily and the perimetric section has more grain parts than the interior of the crystal.

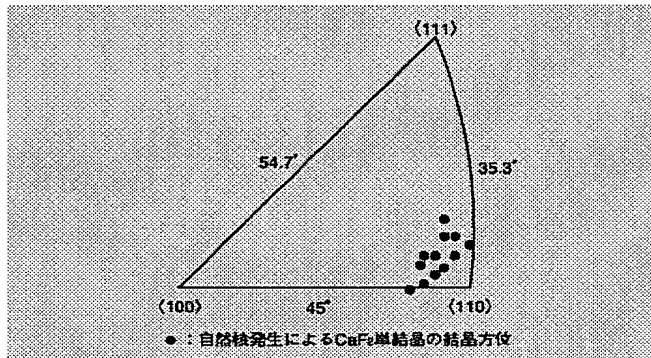


図2 CaF_2 単結晶の優先成長方位の存在 CaF_2 単結晶の自然核発生的な成長は $\langle 110 \rangle$ 近傍の方向に沿う傾向がある。

Fig. 2 Preferential orientation of CaF_2 single crystal growth

Spontaneous nucleated growth of CaF_2 single crystal tends to orient in the direction close to $\langle 110 \rangle$.

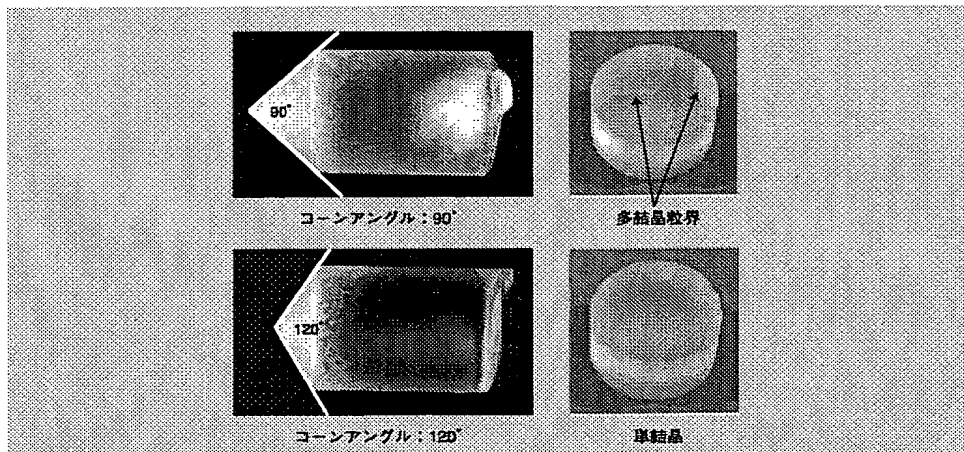


図3 結晶育成時のコーンアングルの検討 結晶育成時の固体と液体の界面の形状に影響を与えるるつばのコーンアングルの検討を行い、 120° 付近は多結晶化が少なく、高効率な育成に適している。

Fig. 3 Effect of crucible cone angle on crystal quality

The cone angle of the crucible affects the shape of the interface between solid and liquid; about 120° is suitable to avoid polycrystallinity.

ように、90°では多結晶粒界が発生したが、120°では良質な単結晶が得られ、多結晶の防止に適していることを確認した。この120°が多結晶の防止に適する要因としては筆者らが設定した炉内の温度勾配、結晶育成速度条件の中で理想的な固液界面の形状(上側に適度な凸状)を保てるためと推察している。

3.2 るつば構造の検討

ブリッジマン法では原料溶融から育成、冷却に至るまで、単結晶は常にるつばに接している。このことから、るつばの内面形状や材質を多結晶化が生じにくいものにする必要がある。いくつかの実験で、多結晶化が生じたるつばの位置には構造的な欠陥が多く存在することが分かった。この問題を解決するには次の2点が必要と考えた。すなわち、①るつば内面を微細なレベルで最適にすること、②るつば材質をCaF₂と反応性の低いものにするのである。そこで筆者らは種々の材質および内面状態のるつばを試作し、実際にCaF₂単結晶を育成してその効果を確認した。図4は従来のるつばで育成したCaF₂単結晶と、上記①②を考慮して開発したるつばで育成したCaF₂単結晶インゴットの比較写真である。従来のるつばではインゴット表面にCaF₂単結晶の白色粒子と思われる付着が多く、るつば表面との反応が示唆される。一方開発した

るつばで育成したCaF₂単結晶は透明性が高く、るつばとの反応のない良好な単結晶であった。以上の検討から、るつば内面形状の最適化とるつば材質を反応性の低い材料とすることで、高効率でCaF₂単結晶が育成可能なことが確認できた。

3.3 炉内育成温度条件の最適化

多結晶化を阻止する高効率育成には炉内温度分布の詳細な把握と、最適温度分布を実現する炉構造の設計が重要である。しかし、温度分布の実測はきわめて難しい。そこで温度分布の解析を計算機シミュレーション法から行った。図5に炉内温度分布の計算結果の一例を示す。真空ブリッジマン炉では炉内圧力が10⁻⁴Paの減圧下のため、対流伝熱はほとんどなく輻射伝熱のみで温度分布が形成される。図5の結果では、(a)るつば内部の等温分布の形状が上側に凸となっていて単結晶育成時の固液界面形状を結晶成長方向に凸になるよう制御できること、(b)種結晶部分の温度勾配が十分にあり、種結晶を用いた結晶育成が可能なこと、等が確認できる。これらのシミュレーション結果は熱電対を用いた実測値とほぼ一致し、単結晶育成条件の予測に有効であることが分かった。

3.4 スカベンジャーの最適化

CaF₂単結晶の光学特性を向上させるためには、結晶育成を

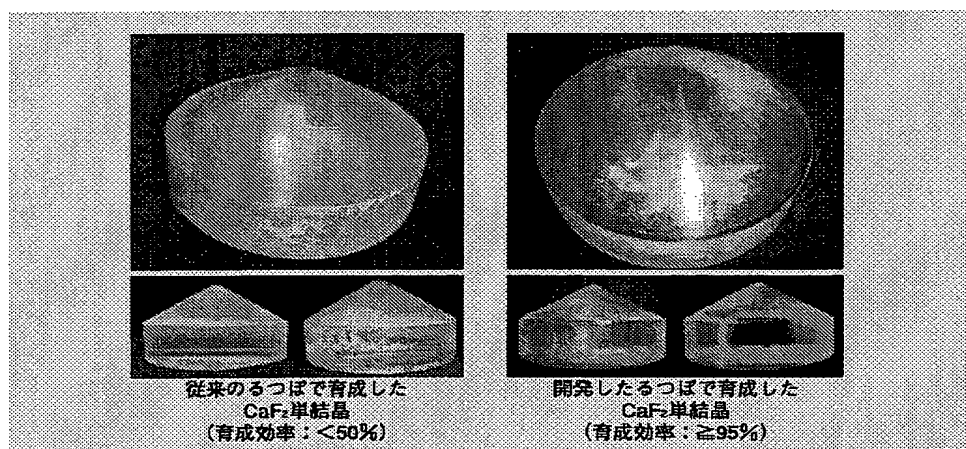


図4 開発した単結晶育成るつば技術の適用前後のCaF₂単結晶外観と育成効率の比較 開発したるつばはCaF₂の付着が低減され、育成効率は著しく向上する。

Fig. 4 Appearance of CaF₂ single crystals before and after application of the newly developed crucible technology for single crystal growth

The developed technology will reduce the adhesion of CaF₂ to the crucible; the growth efficiency will improve sharply.

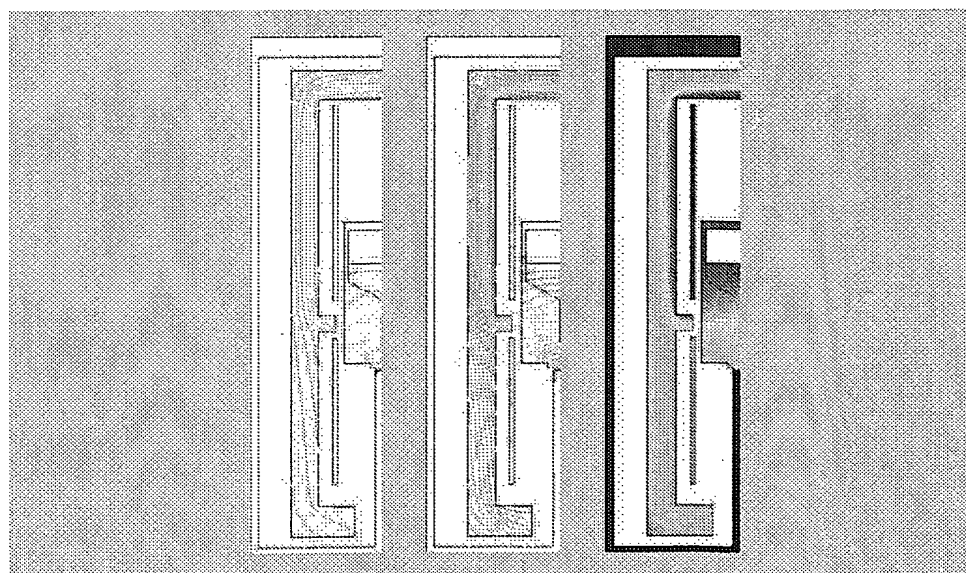


図5 シミュレーション法による炉内育成温度条件の最適化 炉内の空間温度分布の適正化はシミュレーション解析を元に行った。その結果は実測値とほぼ一致した。この手法は育成条件の設定に有効である。

Fig. 5 Optimization of the growth temperature conditions in the furnace by a simulation method

The simulation results practically conformed to the actual measurement. The method will be effective in the setup of growth conditions.

行う過程で結晶外へ不純物を排除することが必要である。不純物として混入するおそれのあるものは、①原料中の不純物、②原料、るつば、炉内に吸着した酸素等、③るつば材である。これらの中で特に②の酸素等の混入は光学特性への影響が大きいため、育成段階で適切な化合物をスカベンジャーとして添加し、酸素等を捕集して排出する技術が有効である。そこで筆者らは、添加するCaF₂原料と添加するスカベンジャーの組み合わせを変えながら、十数種類の条件についてCaF₂単結晶の育成を行い、光学特性を評価した⁷⁾。図6にその検討結果の代表例として、得られたCaF₂単結晶の透過率を示す。スカベンジャー未添加のCaF₂単結晶はArFエキシマレーザーの波長193 nmの光を透過しないことが分かる。一方スカベンジャーを添加した場合は、添加するCaF₂原料に依存するものの、波長193 nmに対して原料Bで透過率約92%（内部99.7%）、原料Aで透過率約90%（内部99.5%）と大幅に向上した。ただし原料Aでスカベンジャー添加した場合の透過率曲線は、原料Bでスカベンジャー添加した場合に比べて吸収端が長波長にシフトしているのに加え、波長170 nm付近で凹状の吸収が見られる。これは原料Aのみ特有の不純物が存在していることを示唆している。原料中の不純物は、単に透過率だけでなく、他の結晶特性への影響も考えられるため、総合特性の優れた半導体露光用レンズ材を提供する上で原料Bの選択が適

切であると考えられる。

以上の要素技術を組み合わせることで、〈111〉、〈110〉、〈100〉のいずれの方位でも良質で直径240 mm以上の大型CaF₂単結晶を95%以上の高効率で育成できる技術を確認した。図7に、〈111〉、〈110〉、〈100〉の各方位で成長させたインゴット写真と、それぞれの結晶をディスク状に加工してクロスニコルで観察した結果を示す。〈110〉、〈100〉方位については、結晶の対称性に対応した歪みが見られ、確かにその方位で育成されたことを確認することができる。

〔4〕 低応力育成技術の開発

半導体リソグラフィーのレンズ用途では光学特性の均一性に優れた材料が必要であり、CaF₂単結晶の内部応力、歪み、複屈折率をいかに低減し、屈折率の均一性を実現できるかが課題である。一般にCaF₂単結晶では、1-2か月の長時間をかけてアニール処理が必要とされるが、その理由として単結晶育成直後の内部応力、歪み、複屈折率が大きいためと考えられる。したがって、単結晶育成時点で十分に内部応力等を低減できれば、アニール時間の短縮に加え、アニール後の結晶品質向上が期待できる。そこで従来の高効率育成の炉構造に比べてさらに小さな温度勾配を実現し、CaF₂単結晶の低応力育成を試みた。育成した〈100〉方位CaF₂単結晶をディスク状

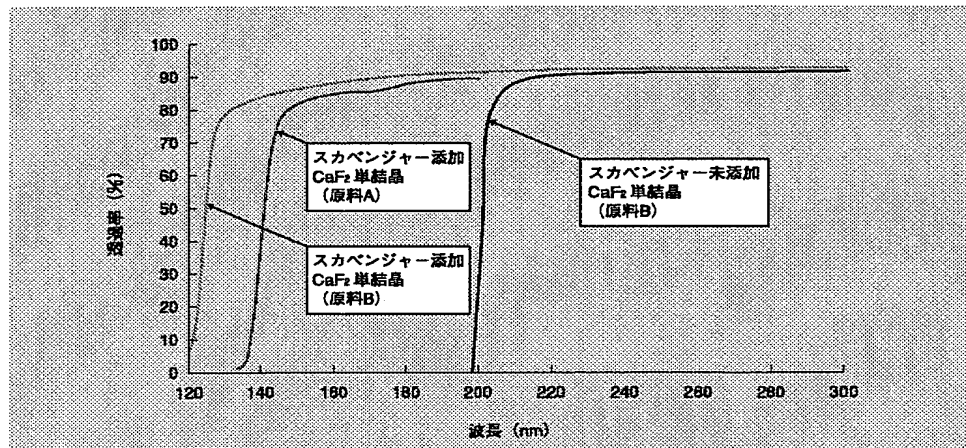


図6 スカベンジャーを添加して育成したCaF₂単結晶の透過率 結晶育成段階の不純物排除するためスカベンジャーを使用し、原料とスカベンジャーの選択適正化によって透過率の高い結晶が得られる。

Fig. 6 Effect of the scavenger on optical transmittance of CaF₂ single crystals

In order to carry out impurity exclusion during crystal growth, the scavenger is used; a high transmittance crystal is obtained by the selection of suitable raw materials and a proper scavenger.

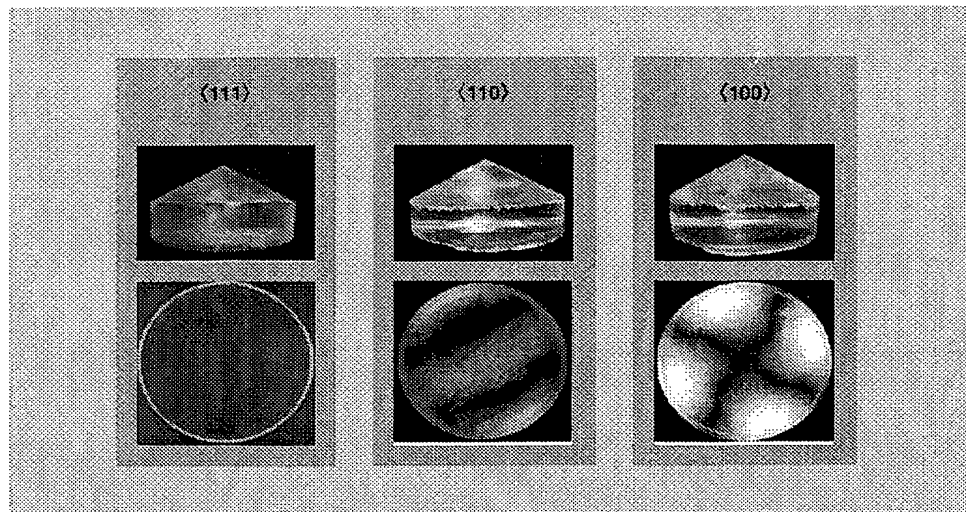


図7 開発した高効率育成法による〈111〉〈110〉〈100〉CaF₂単結晶（上段：育成品外観、下段：クロスニコル観察結果） 開発した高効率育成法は〈111〉〈110〉〈100〉の方位に影響されず240mm以上の大口徑単結晶を95%以上の効率で結晶成長できる。

Fig. 7 <111> <110> <100> CaF₂ single crystals grown by the developed growth technology (upper: as-grown crystals, lower: observation between crossed nicol)

The developed growth method suits the growth of crystals along the direction of <111> <110> or <100>, and can grow the single crystals having a diameter of more than φ240mm with yield of 95% or more.

に加工し、クロスニコール観察、複屈折分布、エッチピット密度を評価した結果を、従来の高効率育成の結果と比較して図8に示す。図8から従来の高効率育成に比べて低応力高効率育成は、①クロスニコール観察結果で結晶内の高応力（白色）部分が低減できる、②複屈折率平均値を約1/5～1/6に低減できる、③内部応力の存在で発生すると考えられるエッチピット密度を1桁低くできる、等の向上が分かる。

[5] 精密アニール法の検討

半導体リソグラフィーのレンズ用途に要求される光学特性を満たすには精密アニール処理が必須である。その際のアニール用るつば材料の選定がアニール条件の中の最も重要な条件の一つと言える。そこでまず、密度、熱伝導率、機械的強

度、 CaF_2 単結晶との反応性の観点から①カーボン、②多孔質カーボン、③ガラス状カーボン（GC）、および④多孔質GCの4つの材料を選定した。そしてそれらの材料を使った炉構造の温度分布シミュレーション法を用いて、最適材料として多孔質カーボンを選定した。シミュレーション結果から、この材料を使ったアニール炉では温度差を $\pm 1^\circ\text{C}$ 以下にでき、従来のカーボンの結晶内温度差の1/20以下にできることが分かった⁴⁾。そこでこの多孔質カーボンを用いて実際にアニールを試みた。図9に〈100〉方位 CaF_2 単結晶のアニール前後のクロスニコール観察結果と複屈折分布評価結果を示す。これら比較から結晶内の応力・複屈折の偏りは大幅に低減し、全体的に低応力化・低複屈折化が可能であることが確認できた。

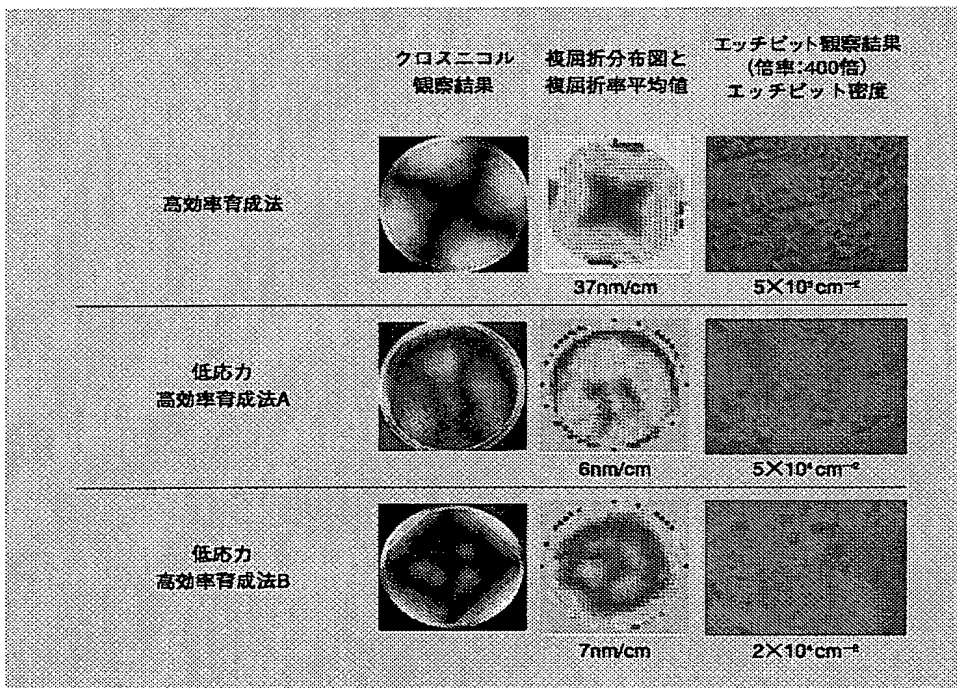


図8 低応力高効率育成法の開発〔〈100〉方位 CaF_2 単結晶〕 低応力高効率育成法は従来法と比較し、結晶内の応力、複屈折率平均値、エッチピット密度が大幅に低減し、品質的に優れた結晶が得られる。

Fig. 8 Development of low-stress high efficiency growth method [〈100〉 CaF_2 single crystal]

Compared with the conventional method, newly developed method will sharply reduce the stress, average birefringence and etch pit density in the crystal, resulting in excellent quality crystals.

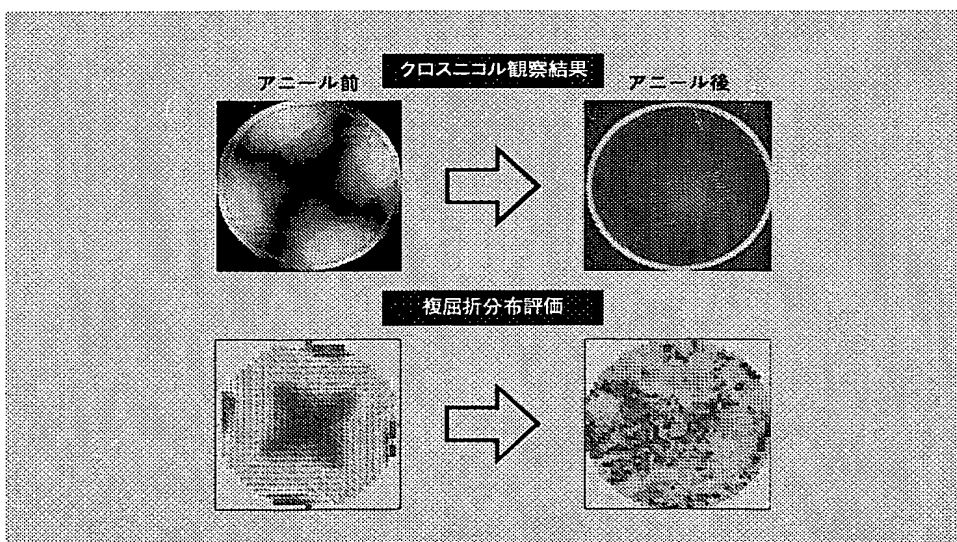


図9 アニールによる〈100〉方位 CaF_2 単結晶の複屈折の低減化 シミュレーション解析支援のアニールで結晶全体の応力・複屈折の偏りは大幅に低減し、低応力化・低複屈折化が可能である。

Fig. 9 Reduction of the Birefringence of <100> CaF_2 single crystal by annealing

The uneven distribution of the stress birefringence in the whole crystal is sharply reduced by the annealing process supported by simulation analysis, resulting in the reduction of the total stress birefringence.

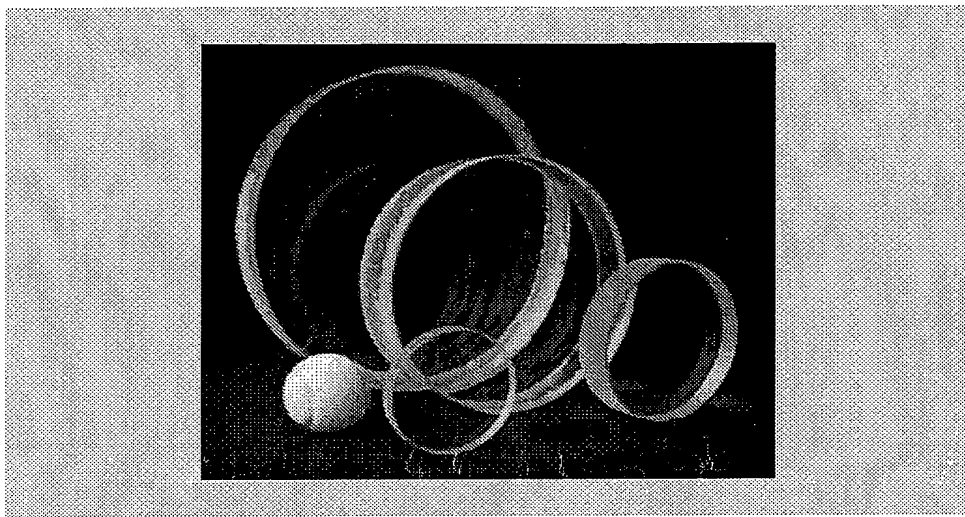


図10 開発技術で作製した大型CaF₂単結晶 これらの大型CaF₂単結晶は次世代半導体リソグラフィー分野へ適用が期待される。

Fig. 10 Large size CaF₂ single crystals produced by the developed technology
These CaF₂ single crystals are expected to be applied in the field of next-generation semiconductor lithography.

[6] 結 言

半導体リソグラフィー分野の技術的課題である大型〈111〉〈100〉CaF₂単結晶の量産技術確立を目的に、ろつば構造、シミュレーション解析に基づく育成環境、スカベンジャーの適正化を図り、これらの要素技術を組み合わせた高精度な結晶方位制御高効率育成法の開発を行った。その結果、〈111〉〈100〉いずれの方位においても図10に示すような直径240 mm以上の大型単結晶を高効率に作製する技術を確認することができた。今後、これらの要素技術を更に進化させ、本技術を適用した良質のCaF₂単結晶が半導体リソグラフィー分野の発展に寄与することを期待する。

終わりに、CaF₂単結晶の研究開発に関しご指導、ご討論いただいた湘南工科大学石井満名誉教授に感謝いたします。

参考文献

- 1) 笹子, 遠藤: 応用物理, 73, 2, 199 (2004)
- 2) 大和: 応用物理学会次世代リソグラフィーワークショップ予稿集, p15 (2003)
- 3) 柳, 縄田, 乾, 西島, 福田: 第48回人工結晶討論会講演要旨集, p7 (2003)
- 4) 住谷, 石橋, 蔵重, 外: 日立化成テクニカルレポート, 40, 25 (2003-1)
- 5) J.H.Burnett et al.: Phys. Rev. B 64, 241102 (2001)
- 6) H.Jasper et al.: Conference Record of 3rd Int. Sym. on 157nm Lithography (Int. SEMATECH) (2002)
- 7) N. Senguttuvan, K. Surniya, et al.: Conference Record of 3rd Int. Sym. on 157nm Lithography (Int. SEMATECH) (2002)
- 8) N. Senguttuvan, K. Surniya, et al.: Conference Record of 4th Int. Sym. on 157nm Lithography (Int. SEMATECH) (2003)

2.1 Generation of Polycrystallization

A large-sized CaF_2 single crystal is generally grown by the Vacuum Bridgman Method. The Bridgman Method is a method of performing a single crystal growth, by generating a temperature distribution in which an upper part has a high temperature and a lower part has a low temperature in a furnace, melting raw materials by raising a crucible including them, and falling slowly so as to solidify a molten liquid in the crucible from the lower part to the upper part. The Bridgman Method has an advantage of manufacturing a large-sized and distortionless single crystal at a low price compared to the Czochralski Method which is another single crystal growth method³⁾. On the contrary, in the Bridgman Method, since the single crystal grows while directly contacting with the crucible, impurities are interfused from the crucible to form crystal nuclei, to thereby cause such problem that crystals in various orientations are likely generated, whereby polycrystallization is easily proceeded³⁾. Figure 1 illustrates a schematic view of a polycrystal generation, and generally, a polycrystal of CaF_2 single crystal is likely generated from a part contacting a crucible, that is to say, an outer circumferential part of the single crystal. From the foregoing, it is considered that a generation of a polycrystal nuclei is affected by a state of the surface of a crucible.

[4] Development of a Low-stress Growth Technology

In a lens usage of semiconductor lithography, a material with a good optical characteristic uniformity is required, hence method for reducing an internal stress, a distortion and a birefringence of CaF_2 single crystal is needed to realize a uniformity of refractivity. Generally, in a CaF_2 single crystal, an annealing treatment is required for a period of as long as one to two months, since the single crystal just after the crystal

growth has a larger inner stress, distortion, birefringence. Therefore, if the inner stress, etc. can be sufficiently reduced at the time of the single crystal growth, an improvement of quality after annealing can be expected in addition to shortening the annealing time. For that reason, a lower temperature gradient compared to the conventional high-efficiency growth furnace structure has been realized, and a low-stress growth of CaF_2 single crystal has been experimented. Figure 8 illustrates a comparison of a result of assessing crossed-Nicol observation, birefringence distribution, etch bit density by fabricating the grown $\langle 100 \rangle$ orientation CaF_2 single crystal in a disc shape, to a result of the conventional high-efficiency growth. From Figure 8, it can be realized that the low-stress high-efficiency growth is improved in (i) becoming capable of reducing the high-stress (white) part in the crossed-Nicol observation result, (ii) becoming capable of reducing an average value of the birefringence to approximately $1/5$ to $1/6$, (iii) becoming capable of reducing one cipher of the etch bit density which is regarded to be generated by the existence of an internal stress, compared to the conventional high-efficiency growth.